# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

10-212686

(43)Date of publication of application: 11.08.1998

(51)Int.CI.

D21H 13/12 D21H 13/24

(21)Application number: 09-010111

(71)Applicant: TORAY IND INC

TORAY FINE CHEM CO LTD

(22)Date of filing:

23.01.1997

(72)Inventor:

KAWAKAMI KOJI

AIHARA KIYOSHI

MITSUYOSHI TAKEHIKO

TOMITA TADASHI

#### (54) PAPER-LIKE SHEET

#### (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a paper-like sheet high in strength, excellent in heat resistance, and capable of maintaining a dielectric constant at a low level, even when impregnated with a resin to form a substrate for a printed circuit board, by subjecting the surface of a paper-like sheet comprising fluoro resin fibers and heat-resistant plastic fibers to a fluoro resin fiber-fusing treatment to smooth and compact the surface.

SOLUTION: This paper-like sheet is obtained by processing fluororesin fiber and heat-resistant engineering plastic fibers into a sheet and subsequently subjecting the sheet to a smoothing treatment to fuse and compact the fluororesin fibers. The uniform, thin paper-like sheet excellent in uniform fiber dispersibility and further excellent in printability, picture side visibility and dielectric characteristics is thus obtained.

#### **LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

22.01.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁(JP)

# (12)公開特許公報 (A) (11)特許出願公開番号

特開平10-212686

(43)公開日 平成10年(1998)8月11日

(51)Int. C1.6	識別記号		FΙ				
D 2 1 H	-		D 2 1 H	5/12 Z			
	13/24			5/20 Z			
•		٠		D			
·	審査請求 未請求 請求項の数16	OL		(全5頁)			
(21)出願番号	特願平9-10111		(71)出願人	000003159			
				東レ株式会社			
(22)出願日	平成9年(1997)1月23日			東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号			
			(71)出願人	000187046			
				東レ・ファインケミカル株式会社			
				滋賀県守山市勝部町273番地			
			(72)発明者	川上 弘二			
		-		滋賀県大津市大江1丁目1番1号 東レ株式			
-	•			会社瀬田工場内			
			(72)発明者	相原 清			
				滋賀県大津市大江1丁目1番1号 東レ株式			
	•			会社瀬田工場内			
			(74)代理人	弁理士 香川 幹雄			
				最終頁に続く			

#### (54)【発明の名称】紙状シート

#### (57)【要約】

【課題】本発明は、強力が高く耐熱性に優れ、プリント 配線基板用に樹脂含浸したとしても、その後の誘電率の 低いまま維持することができる優れた紙状シートを提供 せんとするものである。

【解決手段】本発明の紙状シートは、フッ素樹脂系繊維 および耐熱性エンジニアリングプラスチック繊維とから なる紙状シートであって、該シートの表面が該フッ素樹 脂系繊維の融着によって平滑緻密化されていることを特 徴とするものである。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 フッ素樹脂系繊維および耐熱性エンジニアリングプラスチック繊維とからなる紙状シートであって、該シートの表面が該フッ素樹脂系繊維の融着によって平滑緻密化されていることを特徴とする紙状シート。 【請求項2】 該フッ素樹脂系繊維が、10重量%を越

1

【請求項2】 該フッ素樹脂系繊維が、10重量%を越えて80重量%以下の範囲内にある請求項1記載の紙状シート。

【請求項3】 該フッ素樹脂系繊維が、50~70重量%の範囲内にある請求項1記載の紙状シート。

【請求項4】 該紙状シートが、 $50 \mu m$ 以下の厚みを有するものである請求項1記載の紙状シート。

【請求項5】 該紙状シートが、JIS L-1096の6.27.1- A法により測定した通気度が $3.0 \text{ cc/cm}^2$  / sec.以下である請求項1記載の紙状シート。

【請求項 6 】 該紙状シートが、 $30\sim60$  g/m² の範囲の目付を有するものである請求項 1 記載の紙状シート。

【請求項7】 該耐熱性エンジニアリングプラスチック 繊維が、10g/d以上の強度を有するものである請求 20 項1記載の紙状シート。

【請求項8】 該耐熱性エンジニアリングプラスチック 繊維が、 $0.1 \sim 10$  cmの範囲の繊維長を有するものである請求項1 または3 記載の紙状シート。

【請求項9】 該フッ素樹脂系繊維が、該耐熱性エンジニアリングプラスチック繊維の繊維長より長いものである請求項1記載の紙状シート。

【請求項10】 該フッ素樹脂系繊維が、90%以上の開繊率を有するものである請求項 $1\sim3$ のいずれかに記載の紙状シート。

【請求項11】 該フッ素樹脂系繊維が、親水化処理されているものである請求項 $1\sim3$ および10のいずれかに記載の紙状シート。

【請求項12】 該親水化処理が、フッ素系界面活性剤による表面処理である請求項11記載の紙状シート。

【請求項13】 該耐熱性エンジニアリングプラスチック繊維が、全芳香族ポリエステル繊維である請求項1,7~8のいずれかに記載の紙状シート。

【請求項14】 該フッ素樹脂系繊維が、ポリ四フッ化 エチレン繊維である請求項 $1\sim3$ および $9\sim1$ 2のいず れかに記載の紙状シート。

【請求項15】 該紙状シートが、プリント配線基板用シートである請求項1~14のいずれかに記載の紙状シート。

【請求項16】 該紙状シートが、少なくとも二枚からなる積層シートである請求項15記載の紙状シート。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、強力が高くて耐熱性に優れ、しかも誘電率の低い紙状シートに関するもの 50

である。

#### [0002]

【従来の技術】近年、誘電率、誘電正接が小さく、高周波特性に優れたプリント配線板としてフッ素樹脂系繊維を用いた抄紙法による湿式不織布(シート)を基材とするものが提案されている。たとえば、特開昭63-69106号公報では、フッ素樹脂系繊維を用いた不織布を基材として用いるものが提案されている。

【0003】また、特開平2-268486号公報で 10 は、フッ素樹脂系繊維とエンジニアリングプラスチック 繊維とからなる混抄不織布が提案されている。

#### [0004]

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記特開昭63-69106号公報に記載されたものは、フッ素樹脂系繊維製不織布を基材としても、シートの引張強度が弱く、伸びが大きく腰がなく、張力に耐えられないので、その後の樹脂加工がしにくいという欠点があった

【0005】一方、特開平2-268486号公報に記 載されたフッ素樹脂系繊維とエンジニアリングプラスチック繊維とからなる混抄不織布は、単なる不織布である ためか、引張強度の低いものでしかなく、プリント配線 板を製造しようとしても、やはり樹脂加工がしにくいと いう欠点があった。

【0006】本発明は、かかる従来技術の背景に鑑み、強力が高く耐熱性に優れ、プリント配線基板用に樹脂含浸したとしても、その後の誘電率の低いまま維持することができる優れた紙状シートを提供せんとするものである。

#### 30 [0007]

【課題を解決するための手段】本発明は、かかる課題を解決するために次のような手段を採用する。すなわち、本発明の紙状シートは、フッ素樹脂系繊維および耐熱性エンジニアリングプラスチック繊維とからなる紙状シートであって、該シートの表面が該フッ素樹脂系繊維の融着によって平滑緻密化されていることを特徴とするものである。

#### [0008]

【発明の実施の形態】本発明は、プリント配線基板用に 樹脂含浸した後でも、誘電率の低さをそのまま維持する ことができる紙状シートを提供できないか鋭意検討した ところ、フッ素樹脂系繊維と耐熱性エンジニアリングプ ラスチック繊維という特定な組合わせで、しかも抄紙と いう手段でシート化したものが、繊維の均一分散性に優 れた均質な紙状シートを提供することを究明したもので ある。さらに、プリント性、絵際の鮮明性に優れたもの を提供するために、平滑化処理したところ、意外にも強 力が高く、かつ、耐熱性にも優れた紙状シートを実現す ることができることを究明したものである。

【0009】本発明の紙状シートは、フッ素樹脂系繊維

と耐熱性エンジニアリングプラスチック繊維とからなる。ここで、フッ素樹脂系繊維としては、ポリ四フッ化エチレン(以下、PTFEという)、四フッ化エチレン/エチレン共重合体、四フッ化エチレン/パーフルオロアルコキシエチレン共重合体、四フッ化エチレン/6フッ化プロピレン/パーフルオロアルコキシエチレン共重合体、三フッ化塩化エチレン樹脂、三フッ化塩化エチレン/エチレン共重合体、フッ化ビニル樹脂、フッ化ビニリデン樹脂などを使用することができるが、特に誘電率の低いPTFE好ましく使用される。

【0010】フッ素樹脂系繊維は、引張強度の高い紙状シートを得るためには、繊維長が0.1~10cmの範囲のものを使用するのが好ましい。

【0011】かかるフッ素樹脂系繊維は、そのままでも使用することができるが、引張強度の高い紙状シートを得るためには、抄紙工程での分散性を上げることが望まれる。そのためには、フッ素樹脂系繊維の開繊率を、好ましくは90%以上、さらに好ましくは95~100%とする。ここでいう開繊率とは、10cmにカットした100本の繊維をマイクロスコープで観察することにより、次の計算式で求められる値である。すなわち、開繊率(%)=  $\{(A-B)/A\} \times 100$ 式中、A: 糸本数、B: 2本以上の単繊維からなる糸本数を示す。

【0012】また、フッ素樹脂系繊維は、湿式不織布化工程での分散性をさらに向上させるためには、プラズマ処理するか、または、フッ素系界面活性剤などのノニオン系、アニオン系もしくは両性の耐熱性界面活性剤処理するなどの表面処理をしたものを使用するのが好ましい。これらの表面処理の中でも、特に両性のフッ素系界面活性剤処理を施したものが好ましく使用される。本発明において、該紙状シートの表面において、該フッ素樹脂系繊維そのものが融着して、平滑化および緻密化を実現しているものである。すなわち、該フッ素樹脂系繊維がバインダー的機能を果たしているものである。

【0013】つぎに、本発明の紙状シートに用いる耐熱性エンジニアリングプラスチック繊維としては、全芳香族ポリアミド、ポリフェニレンサルファイド、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテルスルホン、ポリエーテルイミドおよび全芳香族ポリエステル(ポリアリレー 40ト繊維)などを使用することができる。かかる繊維は、一種或いは二種以上併用することができるが、これらの中でも誘電率が低く、耐熱性に優れた全芳香族ポリエステル繊維(ポリアリレート繊維)が好ましく使用される。

【0014】また、耐熱性エンジニアリングプラスチック繊維は、引張強度の高い紙状シートを得るためには、10g/d以上の繊維強度を有する繊維で、さらに繊維長が $0.1\sim10cm$ の範囲のものを使用するのが好ましい。

【0015】本発明の紙状シートを構成する、フッ素樹脂系繊維と耐熱性エンジニアリングプラスチック繊維の混用比(重量比)は、好ましくは10:90を越え、80:20以下とすのがよく、これを該フッ素樹脂系繊維の含有量でいうならば、好ましくは10重量%を越えて80重量%以下、さらに好ましくは50~70重量%の範囲内で使用するのが、引張強度の高い紙状シートを得るためによい。フッ素樹脂系繊維の重量比が80%を越えるとシート強力が不満足となり、10%以下である2、接合力も小さく、かつ、樹脂含浸後の誘電率が不十分となる。

【0016】本発明の紙状シートは、湿式不織布、つまり抄紙プロセスによって得ることができる。かかる紙状シートは、プリント配線基板を主たる用途とするものであり、この用途の場合、後加工として樹脂加工を施すものであり、この樹脂含浸後の誘電率を低く維持するものなどとより、

【0017】本発明の紙状シートは、該フッ素樹脂系繊維によって融着されて平滑緻密化されているが、その程度は、プリント配線基板を作るときのプリント性、つまり絵際の鮮明性の上から、該平滑面に斜光を当てたときに、好ましくは少なくとも60%、さらに好ましくは70%の光を反射する平滑性を有するものがよい。

【0018】また、本発明の紙状シートは、該フッ素樹脂系繊維と耐熱性エンジニアリングプラスチック繊維が、均一に分散されているものが、易滑製の上からも好ましく、たとえば野村商事株式会社製フォーメーションテスターFMT-2000(光透過型斑測定機)により、測定したときに地合指数が、好ましくは100以

30 下、さらに好ましくは90以下を示すものが、優れた繊維分散性を示すものであり、かかる紙状シートが平滑性にもすぐれており、高い値のものは誘電率も高くなって好ましくないことを意味するものである。

【0019】本発明の紙状シートは、好ましくは0.9 kg/15mm以上、さらに好ましくは1.0kg/15mm以上の強力と有するものがよい。すなわち、強力が0.9kg/15mm未満の場合には、プリント配線基板を製造する際の樹脂加工の工程張力に耐えきれずシート切れを起こす。

【0020】本発明の紙状シートをプリント配線基板を 製造する場合、用途により使用する紙状シートの枚数は 異なるが、通常、複数の紙状シートを積層する。このと き、寸法安定性、均整性の面から該紙状シート1枚の厚 さは、好ましくは $50\mu$ m 以下のものを使用する。ま た、かかる紙状シートの目付は、好ましく $20\sim60$ g  $/m^2$ 、より好ましくは $30\sim50$ g $/m^2$  であるもの が使用される。

【0021】本発明では、低厚み(薄い)で高強力のシートを得るためには、上記した耐熱性エンジニアリング 50 プラスチック繊維およびフッ素繊維からなる混抄紙(不

織布)の少なくとも一部の繊維を熱圧着(融着)させておくのが好ましい。かかる融着方法としては、軟化点以上の温度で融点以下の温度、好ましくは約 $150\sim25$ 0°C、さらに好ましくは $180\sim220$ °Cで、圧力 $5\sim50\,\mathrm{kg/cm^2}$ の範囲の条件がよい。

【0022】かかる紙状シートは、低通気性であるものが水分の影響が少なくて好ましく、特にJIS L-1096の6.27.1-A法で測定したときに、好ましくは30cc/cm²/sec.以下、さらに好ましくは25cc/cm²/sec.以下という低通気度を有するシートであるものが、プリント配線基板としてときの耐久性に優れていてよい。

#### [0023]

【実施例】以下、実施例によって本発明をさらに具体的 に説明する。

#### 【0024】実施例1

開繊率95%、平均繊維長6㎜、平均繊度6.7デニー ルの表面がパーフルオロアルキルベタイン型両性界面活 性剤S-131 (旭硝子株式会社製) で処理されたPTFE 繊維(東レ・ファインケミカル株式会社製フッ素繊維) と平均繊維長5mm、平均繊度2.5デニール、引張強度 20 12g/dの全芳香族ポリエステル繊維とを重量比5 0:50で混合し、これを家庭用ミキサー(水1200 m1)により攪拌分散した。この後、漉いてシート化し 乾燥して湿抄紙を得た。この混抄紙を、ステンレススチ ール性ロールの表面にペーパーを巻いたカレンダーによ りロール温度200℃、圧力20kg/cm²の条件で加熱 加圧処理を行い、目付39g/m²の紙状シートを製造 した。このシートの野村商事株式会社製フォーメーショ ンテスターFMT-2000(光透過型斑測定機)によ り、測定したときの地合指数は88であった。この紙状 シートの他の物性を表1に示した。

【0025】また、このシートを樹脂含浸させたものの 誘電率も表1に示す通り低誘電率であった。この紙状シートは厚みが薄く、強力を必要とするプリント配線基板 用シートとして有用なものであった。

#### 【0026】実施例2

PTFE繊維と全芳香族ポリエステル繊維の重量比を、6 0:40に変更した他は、実施例1と同一方法、同一条件を採用することにより得られたシートを、実施例1で用いたのと同一のロールで、ロール温度220  $\mathbb{C}$ 、圧力30 kg/cm² として熱圧着を行い、目付47 g/m² の紙状シートを得た。この紙状シートの物性を表1に併せて示した。

【0027】このシートを樹脂含浸させたものの誘電率も表1に併せて示した。この紙状シートも厚みが薄く、地合指数も76で、強力を必要とするプリント配線基板用シートとして有用なものであった。

#### 【0028】実施例3

PTFE繊維と全芳香族ポリエステル繊維の重量比を50:50に変更した他は、実施例1と同一方法、同一条件を採用することにより得られたシートを、実施例1で用いたのと同一のロールで、ロール温度180℃、圧力25 kg/cm²として、表裏を反転させ2回通しを行い、目付45g/m²の緻密な紙状シートを得た。得られた紙状シートの物性は表1に併せて示した。このシートを樹脂含浸させたものの誘電率を表1に示した。この紙状シートもまた厚みが薄く、地合指数も83で、強力を必要とするプリント配線基板用シートとして有用なものであった。

#### 【0029】実施例4

開繊率 95%、平均繊維長 6m、平均繊度 6.7 デニールの表面がフッ素系界面活性剤で処理されていないPTFE 繊維(東レ・ファインケミカル株式会社製フッ素繊維)と実施例 1 で用いたのと同一の全芳香族ポリエステル繊維とを重量比 70:30 で混合した他は、実施例 1 と同一方法、同一条件で攪拌分散、熱圧着を行い、目付 45 g/m² の紙状シートを得た。このシートの地合指数は 92 で、その他の物性及びこのシートを樹脂含浸させた誘電率を表 1 に示した。

#### 【0030】実施例5

PTFE繊維と全芳香族ポリエステル繊維の重量比を15:85に変更した他は、実施例1と同一方法、同一条件を採用することにより目付43g/m $^2$ の紙状シートを得た。得られたシートの地合指数は96で、その他の物性及びこのシートを樹脂含浸させた誘電率を表1に示した。

#### 【0031】比較例1

PTFE繊維と全芳香族ポリエステル繊維の重量比を90:10に変更した他は、実施例1と全く同一条件を採用することにより目付40g/m²の紙状シートを得た。このシートの地合指数は89で、その他の物性及びこのシートを樹脂含浸させた誘電率を表1に示した。表1に示したとおり低誘電率で厚みは薄いが明らかに強度が劣りプリント配線基板用への適用は不可能であった。

[0032]

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例 4	実施例 5	比較例1	測定方法
目付 (g/m²)	39.0	47.0	45.0	45.0	43.0	40.0	JIS P-8124
厚み (μm)	40.6	48.4	49.8	41.8	41.0	42.4	JIS P-8118
強力(kg/15mm )	1. 10	1. 20	1. 32	0. 92	1. 54	0.43	JIS P-8113
誘電率(1 MHz)	2. 80	2.66	2.80	2. 48	3. 29	2. 24	JIS C-5012
通気度(cc/cm²/sec.)	2 5	15	2 0	2 2	2 3	10	JIS L-1096

#### 比較例2

PTFE繊維と全芳香族ポリエステル繊維の重量比を60:40に変更した他は、実施例1と同一方法、同一条件を採用することにより、得られたシートを実施例1で用いたのと同一のロールで、ロール温度300℃、圧力25 kg/cm² として熱圧着を行い紙状シートを得た。この紙状シートは圧密化されたものの、薄く潰れシートとしての保形性も有さないものであった。

#### \* [0033]

【発明の効果】従来、フッ素繊維の本質的な特性から地合に優れた、低厚み、高強度のシートを得ることは困難とされていたが、本発明によれば、フッ素繊維の耐熱性、誘電特性等の優れた機能をそのままに、薄く高強度のシートが得られ、誘電特性に優れたブリント配線基板用等に最適なものを提供することができる。

#### フロントページの続き

#### (72)発明者 三吉 威彦

滋賀県大津市大江1丁目1番1号 東レ株 式会社瀬田工場内

#### (72)発明者 冨田 忠

大阪市北区中之島3丁目3番3号 東レ・ファインケミカル株式会社大阪支店内

# This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

### **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

# IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.